

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-004860

(43)Date of publication of application : 09.01.1990

(51)Int.Cl.

C08L 75/04
C08G 18/08
C08G 18/08
C08G 18/69
C09D175/04
C09D175/04

(21)Application number : 63-152641

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 21.06.1988

(72)Inventor : TANAKA TADASHI
SAITO MUTSUO
KAWACHI YOJI

(54) POLYURETHANE RESIN COMPOSITION AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject resin composition which is a nonaqueous dispersion, prepared by reacting a polyol with a polyisocyanate in the presence of a specific dispersion stabilizer in a nonpolar solvent or powder obtained by separating the nonpolar solvent therefrom and excellent in dispersion stability.

CONSTITUTION: A resin composition consisting of a urethane polymer obtained from (A) a urethane polymer prepared from (A1) a polyol, (A2) a polyisocyanate (preferably hexamethylene diisocyanate and isophorone diisocyanate) and (B) a urethane polymer obtained from (B1) a polyol (preferably same as the component (A1)), (B2) a polyisocyanate (preferably same as the component (A2)) and (B3) an active hydrogen-containing polybutadiene derivative (preferably a hydrogenated polybutadiene derivative having ≥ 2000 molecular weight) as a dispersion stabilizer. The components (A1) and (A2) are reacted in the presence of the component (B) in a nonpolar solvent to produce a nonaqueous dispersion and the nonpolar solvent is then separated therefrom to produce a powdery resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-4860

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)1月9日

C 08 L 75/04

NGH

7602-4 J

C 08 G 18/08

NFQ B

7602-4 J

NFS A

7602-4 J

NFC

7602-4 J

18/69

PHM A

7602-4 J

C 09 D 175/04

PHU B

7602-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全6頁)

⑮ 発明の名称 ポリウレタン樹脂組成物および製造法

⑯ 特 願 昭63-152641

⑰ 出 願 昭63(1988)6月21日

⑱ 発 明 者 田 中 正 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
⑱ 発 明 者 斎 藤 六 雄 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
⑱ 発 明 者 河 内 洋 二 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
⑲ 出 願 人 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

日 和 田 書

1. 発明の名称

ポリウレタン樹脂組成物及び製造法
以下

2. 特許請求の範囲

1. ポリオール(a)及びポリイソシアネート(b)からのウレタンポリマー(I)並びに分散安定剤としてのポリオール(a'), ポリイソシアネート(b'), 及び活性水素含有ポリブタジエン誘導体からのウレタンポリマー(II)からなるポリウレタン樹脂組成物。

2. 粉末状である請求項1記載の組成物。

3. 非極性溶媒、ポリオール(a)及びポリイソシアネート(b)からのウレタンポリマー(I)並びに分散安定剤としてのポリオール(a'), ポリイソシアネート(b')及び活性水素含有ポリブタジエン誘導体からのウレタンポリマー(II)からなることを特徴とする非水分散体。

4. 請求項1の分散安定剤の存在下非極性溶媒中でポリオール(a)及びポリイソシアネート(b)を反応させることを特徴とする非水分散体の製造法。

5. 請求項1の分散安定剤の存在下非極性溶媒中でポリオール(a)及びポリイソシアネート(b)を反応させ、非極性溶媒を分離することを特徴とする粉末状ポリウレタン樹脂の製造法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は塗料、コーティング用ビヒクルとして有用なポリウレタン樹脂組成物および製造法に関する。

〔従来の技術〕

従来、ポリウレタン樹脂の非水分散体や粉末の製造技術として、ポリアクリレートやポリエステルを分散安定剤として使用するものがある。(例えば特開昭49-52295号公報、および特開昭48-16999号公報)

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしこれらは分散安定性が悪い問題があった。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは分散の安定性がよく、非水分散体、粉末何れの製造にも使用できるポリウレタン樹脂

特開平2-4860 (3)

脂肪族ジカルボン酸（コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、グルタル酸、アゼライン酸、マレイン酸、フマル酸など）、芳香族ジカルボン酸（テレフタル酸、イソフタル酸など）及びこれらの2種以上の混合物が挙げられ、；ラクトンとしては ϵ -カプロラクトンが挙げられる。

ポリエステルジオールは通常の方法、例えば低分子ジオール及び／又は分子量1000以下のポリエーテルジオールを、ジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体【例えば無水物（無水マレイン酸、無水フタル酸など）、低級エステル（テレフタル酸ジメチルなど）、ハライド等】と、またはその無水物及びアルキレンオキシド（例えばエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシド）とを反応（縮合）させる、あるいは開始剤（低分子ジオール及び／又は分子量1000以下のポリエーテルジオール及びポリエステルジオール）にラクトンを付加させることにより製造することができる。

これらのポリエステルジオールの具体例として

ルボン酸のグリコールエステル（例えば特開昭61-190717号公報に記載のもの）があげられる。

これらの低分子ジオールの分子量は通常82~500未満である。

(a)と(a')は同一でも異なってもよいが同一のものの方が好ましい。

本発明において使用されるポリイソシアネート(b)、(b')としては炭素数（NCO基中の炭素を除く）2~12の脂肪族ポリイソシアネート、炭素数4~15の脂環式ポリイソシアネート、炭素数8~12の芳香族脂肪族ポリイソシアネート、炭素数6~20の芳香族ポリイソシアネートおよびこれらのポリイソシアネートの変性物（カーボジイミド基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、ウレア基、ビュレット基および／またはイソシアヌレート基含有変性物など）が使用できる。このようなポリイソシアネートとしてはエチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ドデカメチレンジイソシアネート、1,5,11-ウンデカントリイソシアネート、2、

は、ポリエチレンジイソシアネート、ポリブチレンジイソシアネート、ポリヘキサメチレンジイソシアネート、ポリネオペンチレンジイソシアネート、ポリエチレンプロピレンジイソシアネート、ポリエチレンブチレンジイソシアネート、ポリブチレンヘキサメチレンジイソシアネート、ポリジエチレンジイソシアネート、ポリ（ポリテトラメチレンエーテル）アジペート、ポリエチレンジアゼレート、ポリエチレンセバケート、ポリブチレンジアゼレート、ポリブチレンセバケート、ポリカプロラクトンジオールポリカーボネートジオール；及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

これらポリエーテルジオール、ポリエステルジオールなどの高分子ジオールの平均分子量（水酸基価測定による）は通常500~5000、好ましくは700~4000である。

ポリエーテルジオール、ポリエステルジオールとともに低分子ジオールを使用することができる。

この低分子ジオールとしてはポリエーテルジオールの項で述べた低分子グリコール、環状基を有する低分子ジオールおよびモノヒドロキシモノカ

2,4-トリメチルヘキサレンジイソシアネート、リンジイソシアネート、2,6-ジイソシアネートメチルカプロエート、ビス（2-イソシアネートエチル）フマレート、ビス（2-イソシアネートエチル）カーボネート、2-イソシアネートエチル-2,6-ジイソシアネートヘキサノエート；イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ジクロヘキシルメタンジイソシアネート（水添MDI）、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート（水添TDI）、ビス（2-イソシアネートエチル）4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボキシレート；キシリレンジイソシアネート、ジエチルベンゼンジイソシアネート；HDIの水変性物、IPDIの三量化物など；トリレンジイソシアネート(TDI)、粗製TDI、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ポリフェニルメタンポリイソシアネート（粗製MDI）、変性MDI（カーボジイミド変性MDIなど）、ナフチレンジイソシアネート；およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらのうちで塗膜の割れの発生しにくさという点で好ましいものは脂肪族ジイ

特開平2-4860 (4)

ソシアネートおよび脂環式ジイソシアネートであり、特に好ましいものはヘキサメチレンジイソシアネートおよびイソホロンジイソシアネートである。本発明において使用される活性水素含有ポリブタジエン誘導体としては、1,2及び／又は1,4ポリブタジエンの末端水酸基又はカルボキシル基変成体、および水素添加した1,2及び／又は1,4ポリブタジエンの末端水酸基又はカルボキシル基変成体及びこれらの混合物が挙げられる。これらのうち分散効果の点から好ましいものは分子量2000以上のポリブタジエン誘導体であり特に好ましいものは水素添加したポリブタジエン誘導体である。

本発明で使用する非極性溶媒としては脂肪族、脂環式、及び芳香族炭化水素が挙げられる。脂肪族、脂環式炭化水素としては例えばn-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、イソオクタン、石油ベンジン、リグロイン、ミネラルスピリット、シクロヘキサン、クロシン、石油ナフタなど、芳香族炭化水素としては例えばトルエン、キシレン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン

オール(a)とポリイソシアネート(b)とからのウレタンポリマー(I)は通常30~50%、好ましくは35~55%である。ウレタンポリマーが80%を超えると分散体の粘度が急激に高くなりコーティング剤としてスプレー性が悪くなる。30%未満では分散安定性が悪くなる。分散安定剤としての活性水素含有ポリブタジエン誘導体、ポリオール(a')及びポリイソシアネート(b')からのウレタンポリマー(II)は通常0.1~20%、好ましくは0.5~15%である。分散安定剤が20%を超えると分散体の粘度が急激に高くなりコーティング剤としてスプレー性が悪くなる。0.1%未満では分散性が悪くなる。非極性溶媒は通常40~70%、好ましくは45~65%である。非極性溶媒が70%を超えると分散安定性が悪くなる。40%未満では分散体の粘度が高くなりコーティング剤としてスプレー性が悪くなる。

本発明の非水分散体には必要により補助配合剤を含有させることができる。例えば顔料的な色づけをするための染料、顔料などの着色剤や、炭酸カルシウム、ガラス繊維などの無機充填剤や、IS

などが挙げられる。これらのうち分散体の安定性の点から好ましいものは脂肪族及び脂環式炭化水素である。

(b)と(b')は異なってもよいが同一のものが好ましい。

本発明においてポリオール(a)及びポリイソシアネート(b)からのウレタンポリマー(I)作成の際のポリオール(a)とポリイソシアネート(b)との割合はHC0/0H(当量比)が通常1.5~2.5、好ましくは1.8~2.0、である。

本発明において分散安定剤としてのポリオール(a')およびポリイソシアネート(b')及び活性水素含有ポリブタジエン誘導体からのウレタンポリマー(II)作成の際、ポリオール(a')及び活性水素含有ポリブタジエン誘導体〔ポリオール(a')/活性水素含有ポリブタジエン誘導体(当量比)は通常0.3〕とポリイソシアネート(b')との割合はHC0/活性水素(当量比)が通常1.2~0.8、好ましくは1.1~0.9である。

本発明における非水分散体の重量に基づきポリ

樹脂などの有機改質剤や、耐光性、耐熱劣化向上のための各種安定剤や、軟化剤、可塑剤や、強度向上のためのイソシアネート系の架橋剤たとえばトリメチロールプロパン1モルと1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートまたはイソホロンジイソシアネート3モルから合成されるアダクト体などがあげられる。

本発明におけるウレタンポリマー及び分散安定剤の製造の際反応温度は当該業界においてウレタン化を行う際通常採用される温度と同じでよく溶剤を使用する場合は通常20℃~100℃、であり溶剤を使用しない場合は通常20℃~220℃好ましくは150℃~200℃である。反応を促進させるため、通常のウレタン反応において使用されるアミン系触媒(トリエチルアミン、N-エチルモルホリン、トリエチレンジアミンなど)、錫系触媒(トリメチルチンラウレート、ジブチルチンラウレートなど)を使用してもよい。さらに必要があれば、重合停止剤例えば1価アルコール(メタノール、ブタノール、シクロヘキサノールなど)、1価アミン(メチ

特開平2-4860 (5)

ルアミン、ジメチルアミン、ブチルアミン、シクロヘキシルアミンなど)などを使用することもできる。

本発明におけるウレタンポリマー、分散安定剤、非水分散体製造の際反応装置は通常当該業界において採用されている製造装置で行うことができる。

本発明における非水分散体の製造は非極性溶媒に溶解した本発明の分散安定剤の存在下にポリオール(a)及びポリイソシアネート(b)を分散重合せしめることにより得られる。その際、分散安定剤の量が多いと粒子径は細くなり、一方分散安定剤の量が少ないと粒子径は粗くなる。分散安定剤の不足は攪拌を強力にすることにより補うことができる。

本発明のにおける粉末状ポリウレタン樹脂には必要により補助配合剤を含有させることができる。例えば裝飾的な色づけをするための染料、顔料などの着色剤や、炭酸カルシウム、ガラス繊維などの無機充填剤や、AS樹脂などの有機改質剤や、耐光性、耐熱劣化向上のための各種安定剤などであ

た(これをS-1とする。)。

参考例2。(分散安定剤としてのウレタンポリマー合成例)

分子量2000のポリテトラメチレングリコール102.4部、分子量2000の水素添加ポリブタジエンポリオール182.4部、ヘキサメチレンジイソシアネート35.2gを使用する以外は参考例1同様にして分子量約12000、固形分40%、粘度1200CPS/25℃のウレタンポリマーを得た(これをS-2とする。)。

参考例3。(分散安定剤としてのウレタンポリマー合成例)

分子量2000のポリテトラメチレングリコール120.3部、分子量2000の水素添加ポリブタジエンポリオール240.7部、キシリレンジイソシアネート39.0部を使用する以外は参考例1同様にして分子量約12000、固形分40%、粘度3500CPS/25℃のウレタンポリマーを得た(これをS-3とする。)。

実施例1。(非水分散体合成例)

攪拌機、還流冷却管、窒素吹き込み管、滴下ポートを有する四つ口フラスコにローヘプタン800部、

る。

本発明における粉末状ポリウレタン樹脂の製造は、上記、非水分散体(非極性溶媒)製造後ろ過、遠心分離、デカンテーション等公知の方法により分散媒を除去することにより得られる。分離した後粉末の乾燥はトレー上、或は金網上、或は流動床上にて行うことができる。

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。実施例中の部は重量部である。

参考例1。(分散安定剤としてのウレタンポリマー合成例)

攪拌機、還流冷却管、窒素吹き込み管を有する三つ口フラスコにトルエン800部、分子量2000のポリカプロラクトンジオール236.5部、分子量2000の水素添加ポリブタジエンポリオール118.2部、イソフロンジイソシアネート45.3部を仕込み100℃に加熱し6時間反応させて分子量約13000、固形分40%、粘度2400CPS/25℃のウレタンポリマーを得

参考例1の安定剤S-1 50部を仕込み攪拌下溶解した。ついで攪拌下に分子量2000のポリカプロラクトンジオール248.4部、1,4ブタンジオール30.6部、イソフロンジイソシアネート123.1gを滴下し分散させた。更に85℃で4時間反応させ平均粒子径約2μ、粘度1250CPS/25℃、固形分40%の非水分散体を得た(これをB-1とする。)。

得られた非水分散体B-1は3カ月経過後も分層沈降することなく安定であった。B-1を乾膜膜厚100μとなるようにガラス板にスプレーコーティングし、25℃で3日間風乾し、更に130℃で3時間乾燥しフィルム物性を測定したところ100%応力:40Kg/cm²、300%応力:150Kg/cm²、破断強度:150Kg/cm²、伸び:400%であった。

実施例2。(非水分散体合成例)

参考例2の安定剤S-2 100部、分子量2000のポリテトラメチレングリコール281.3部、エチレングリコール32.5g、ヘキサメチレンジイソシアネート105.6gを使用する外は実施例2同様にして平均粒子径2μ、粘度1250CPS/25℃、固形分40%の非水分散

特開平2-4860 (6)

体を得た（これをB-2とする。）。

得られた非水分散体B-2は3カ月経過後も分離沈降することなく安定であった。実施例1同様にして測定したフィルム物性は100%応力；15Kg/cm²、300%応力；80Kg/cm²、破断強度；170Kg/cm²、伸び；750%であった。

実施例3.（非水分散体合成例）

参考例3の安定剤 S-3 50部、分子量2000のポリテトラメチレングリコール268部、1,4ブタンジオール36.2部、キシリレンジイソシアネート95.8部を使用する外は実施例1同様にして平均粒子径2μ、粘度125CPS/25℃、固形分40%の非水分散体を得た（これをB-3とする。）。

得られた非水分散体B-2は3カ月経過後も分離沈降することなく安定であった。実施例1同様にして測定したフィルム物性は100%応力；30Kg/cm²、300%応力；100Kg/cm²、破断強度；250Kg/cm²、伸び；560%であった。

実施例4（粉末状ポリウレタン樹脂の製造例）

実施例1で安定剤S-1の使用量を5部とする外は

実施例1同様にして粒子径10~150μ、粘度125CPS/25℃、固形分40%の非水分散体を得た。これを200メッシュの金網で篩過し、50℃の循環乾燥機にて1時間乾燥し粒度50~250μの粉末状ポリウレタン樹脂を得た（これをP-1とする。）。

実施例5（粉末状ポリウレタン樹脂の製造例）

実施例2で安定剤S-2の使用量を5部とする外は実施例2同様にして粒子径10~150μ、粘度125CPS/25℃、固形分40%の非水分散体を得た。これを200メッシュの金網で篩過し、50℃の循環乾燥機にて1時間乾燥し粒度50~250μの粉末状ポリウレタン樹脂を得た（これをP-2とする。）。

実施例6（粉末状ポリウレタン樹脂の製造例）

実施例3で安定剤S-3の使用量を3部とする外は実施例3同様にして粒子径10~150μ、粘度125CPS/25℃、固形分40%の非水分散体を得た。これを200メッシュの金網で篩過し、50℃の循環乾燥機にて1時間乾燥し粒度50~250μの粉末状ポリウレタン樹脂を得た（これをP-3とする。）。

比較例1

実施例1において安定剤として分子量約17000のアクリルポリマー（ラウリルメタクリレート／グリシジルメタクリレート共重合体；共重合比=95/50部を使用する外は実施例1同様にして非水分散体を得た。このものは3日後に分離沈降した。また得られた非水分散体を実施例4同様にして粉末化したところ粒子が凝集した。

比較例2

実施例1において安定剤として油長40%の大豆油変性アルキッド樹脂50部を使用する外は実施例1同様にして非水分散体を得た。このものは3日後に分離沈降した。また得られた非水分散体を実施例4同様にして粉末化したところ粒子が凝集した。

「発明の効果」

本発明により得られたポリウレタン樹脂組成物、非水分散体、粉末状ポリウレタン樹脂及びその製造法は下記の効果を奏する。

- 1.分散安定性の改良されたものである。
- 2.同一安定剤を使用し非水分散体、粉末状ポリウ

レタン樹脂の製造が可能である。

特許出願人 三洋化成工業株式会社

